

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-105046

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

C08F293/00
C08L 25/04
C08L 53/00
C09D 11/00
C09D125/08
C09D153/00

(21)Application number : 2001-302353

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : YOSHIHARA SUKEJI
HYODA MAMORU

(54) AQUEOUS DISPERSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous dispersion which is excellent in storage stability and weather resistance and gives a film excellent in adhesive properties or adhesion to various substrates as well as excellent in water resistance and weather resistance.

SOLUTION: The aqueous dispersion comprises a block copolymer comprising an aromatic vinyl polymer block A bonded via a sulfur atom to a polymer block B comprising 2-100 mole% of a vinyl monomer unit bearing at least one functional group selected from the group consisting of a carboxyl group, an acid anhydride group, a hydroxyl group, a sulfonic group, an amino group and an amide group and 98-0 mole% of a unit of another vinyl monomer copolymerizable with the vinyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-105046

(P2003-105046A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 293/00		C 0 8 F 293/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	4 J 0 2 6
53/00		53/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
125/08		125/08	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-302353(P2001-302353)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 吉原 資二

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 表田 護

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散液

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性、耐候性に優れた水性分散液であって、各種基材に対する接着性や密着性に優れるとともに、耐水性、耐候性に優れた皮膜を与える水性分散液を提供する。

【解決手段】 芳香族ビニル系重合体ブロックAと、カルボキシ基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックBがイオウ原子を介して結合されてなるブロック共重合体の水性分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル系重合体ブロックAと、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックBがイオウ原子を介して結合されてなるブロック共重合体の水性分散液。

【請求項2】 重合体ブロックBが、カルボキシル基、酸無水物基またはスルホン酸基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックである請求項1記載の水性分散液。

【請求項3】 ブロック共重合体が、該ブロック共重合体中のカルボキシル基、酸無水物基またはスルホン酸基に対して0.05当量以上の塩基性物質を含有する水性媒体に分散されてなる請求項2記載の水性分散液。

【請求項4】 ブロック共重合体100重量部に対して、スチレン系重合体を1～200重量部含む請求項1～3のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項5】 芳香族ビニル系重合体ブロックAと、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックBがイオウ原子を介して結合されてなるブロック共重合体またはその塩が吸着されてなる粒子。

【請求項6】 芳香族ビニル系重合体ブロックAと、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックBがイオウ原子を介して結合されてなるブロック共重合体またはその塩100重量部並びにスチレン系重合体1～200重量部からなる重合体組成物が吸着されてなる粒子。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか1項の水性分散液からなるコーティング剤。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか1項の水性分散液を用いてなるインクまたは塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水性分散液に関する。本発明の水性分散液は、貯蔵安定性、耐候性等に優れる。また、本発明の水性分散液は、各種基材との接着性や密着性に優れ、耐候性、耐水性等に優れた皮膜を与える。

【0002】

【従来の技術】 疎水性部分と親水性部分をもつ両親媒性の重合体は、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、繊維加工、紙加工、各種表面処理剤などの広範な分野においての応用性が注目されている。特に、近年の環境意識の高まりから、このような両親媒性重合体を水性分散液として得ることが望まれている。両親媒性の重合体の水性分散液を製造する方法としては、従来、水溶性のマクロモノマーの存在下に水不溶性の重合体を形成する単量体を水中で重合しグラフト重合体を形成する方法や、ポリマー側鎖に官能基を導入し、該官能基と反応し得る官能基を末端に有する重合体とを反応させてグラフト重合体を合成した後に水に分散する方法などが検討されてきた。しかしながら、前者では、マクロモノマーの製造が高コストであったり、また、後者では高分子反応を利用するためにグラフト効率が十分に上がらず、安定な水分散液が得られないことがあった。

【0003】 分散安定性が優れた水性分散液を得る方法として、特定の過酸化物の存在下に水溶性のビニル系単量体を重合してなる親水性重合体と非水溶性のビニル系単量体を水性媒体中でブロック共重合させる方法が提案されている（特公昭62-39162号公報、特公昭62-39163号公報、特公昭62-39602号公報および特公昭63-37145号公報を参照）。しかし、この方法では、親水性重合体中のペルオキシ結合が開裂してブロック共重合が進行するとされており、生成するブロック共重合体の構造を十分にコントロールすることが難しい。このため、得られる水性分散液は、それ自体の耐候性、また、該水性分散液を乾燥して得られる皮膜の耐水性や耐候性、各種基材との接着性や密着性等の点で性能が十分に発揮されない場合が多い。また、乳化重合において、ヨウ素化合物への連鎖移動や一般にATRP法と呼ばれる方法を利用して、スチレン-ブチルアクリレートジブロック共重合体、スチレン-エチルアクリレート-スチレントリブロック共重合体等の水性分散液を調製する方法が知られている（欧州特許出願公開第947527号公報を参照）。この方法は、両親媒性の重合体の水性分散液の製造にも適用可能であり、生成する重合体の構造をコントロールすることができるとされているが、初期の単量体の乳化において界面活性剤を使用することが必要である。このため、得られる水性分散液は、塗膜として使用する際、界面活性剤のブリードアウトや界面活性剤に由来する耐水性の低下、強度の低下を生じやすく、また各種基材との接着性や密着性等も十分ではない場合が多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記した従来技術に鑑みてなされたものであって、貯蔵安定性や耐候性に優れた水性分散液であって、各種基材との接着性や密着性に優れるとともに、耐水性、耐候性に優れた皮膜

を与える水性分散液を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は、芳香族ビニル系重合体ブロックAと、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックBがイオウ原子を介して結合されてなるブロック共重合体の水性分散液を提供することによって解決される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において使用するブロック共重合体の構造は、芳香族ビニル系重合体ブロックAをAで表し、また上記の重合体ブロックBをBで表すと、例えば、A-B型のジブロック構造、A-B-A型のトリブロック構造等が挙げられるが、A-B型のジブロック構造であることが好ましい。

【0007】重合体ブロックAは、芳香族ビニル系単量体単位から主としてなる重合体ブロックである。芳香族ビニル系単量体単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、1, 3-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどの芳香族ビニル系単量体から誘導される構造単位が挙げられるが、スチレンまたは α -メチルスチレンから誘導される構造単位が好ましい。重合体ブロックAは、かかる構造単位の1種または2種以上を含有することができる。

【0008】重合体ブロックAは、必要に応じて、上記の芳香族ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体から誘導される構造単位を、重合体ブロックAの全構造単位の合計モル数に基づいて0～50モル%の割合で含有していてもよい。該ビニル系単量体単位の含有量は、重合体ブロックAの全構造単位の合計モル数に基づいて0～30モル%の範囲内であることが好ましく、0～20モル%の範囲内であることがより好ましい。

【0009】上記の芳香族ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられるが、メチルメタクリレート、アクリロニトリルが好ましい。芳香族ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。

【0010】芳香族ビニル系単量体と共重合可能なビニ

ル系単量体は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン等の、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基またはアミド基を有する単量体から誘導される構造単位であってもよいが、重合体ブロックAにおける、かかる構造単位の含有量は、重合体ブロックAの全構造単位の合計モル数に基づいて2モル%未満であることが必要であり、1モル%未満であることが好ましい。

【0011】重合体ブロックBは、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体（以下、官能基含有単量体と略称することがある）の単位2～100モル%および該官能基含有単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロックである。重合体ブロックBにおける官能基含有単量体の単位の含有量は、2～50モル%の範囲内であることが好ましく、2～45モル%の範囲内であることがより好ましく、2～30モル%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0012】官能基含有単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシル基を有するビニル系単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物基を有するビニル系単量体；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸エチレングリコール等の水酸基を有するビニル系単量体；*p*-スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸基を有するビニル系単量体；N, N-ジメチルエチルアクリレート、N, N-ジメチルエチルメタクリレート等の置換されていてもよいアミノ基を有するビニル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基を有するビニル系単量体などが挙げられるが、カルボキシル基を有するビニル系単量体、無水カルボン酸基を有するビニル系単量体が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸がより好ましい。官能基含有単量体としては、これらのうち1種類のものを使用して

もよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】官能基含有単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル等のビニルエステル；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられるが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニルが好ましい。

【0014】重合体ブロックAの数平均分子量は、1,

000~15,000の範囲内であることが好ましく、2,500~12,000の範囲内であることがより好ましい。また、重合体ブロックBの数平均分子量は、2,000~30,000の範囲内であることが好ましく、4,000~20,000の範囲内であることがより好ましい。ブロック共重合体の数平均分子量は、3,000~45,000の範囲内であることが好ましく、6,500~30,000の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、標準ポリスチレン検量線に基づいて求めた値である。

【0015】ブロック共重合体における重合体ブロックAと重合体ブロックBの割合は、重量比で、前者/後者=1/3~3/1の範囲内であることが好ましく、1/2~2/1の範囲内であることがより好ましく、1/1.5~1.5/1の範囲内であることがさらに好ましい。

【0016】ブロック共重合体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、メルカプト基を持ち、重合体ブロックAに対応する構造を有する重合体（以下、前駆体Aと略称することがある）を製造し、次いで該前駆体のメルカプト基上に重合体ブロックBを形成する方法が挙げられる。この方法によれば、目的とするブロック共重合体を簡便かつ効率的に製造することができる。なお、前駆体Aにおいてメルカプト基は分子末端に存在することが好ましい。前駆体Aは、メルカプト基を1個以上有していてもよい。また、メルカプト基を持ち、重合体ブロックBに対応する構造を有する重合体を製造し、次いで該重合体のメルカプト基上に重合体ブロックAを形成する方法によってブロック共重合体を製造することも可能である。

【0017】前駆体Aは、各種の方法により製造することができる。例えば、①重合体ブロックAを構成する単量体をラジカル重合する際に、チオール-酢酸、チオール-安息香酸、チオール-プロピオン酸、チオール-酪酸またはチオール-吉草酸など添加して連鎖移動反応により重合体末端にチオエステル基を導入した後、酸またはアルカリで処理する方法、②アニオン重合法により重合体ブロックAを構成する単量体を重合する際に、停止剤としてエチレンスルフィド等を用いる方法などにより製造することができる。そして、前駆体Aをトルエン等の有機溶媒に溶解し、該溶液に重合体ブロックBを構成する単量体を添加してラジカル重合する方法などによってブロック共重合体を製造することができる。重合体ブロックBを構成する単量体のラジカル重合は常法に従って実施することができる。

【0018】本発明の水性分散液において、上記したブロック共重合体100重量部に対してスチレン系重合体を配合してもよい。スチレン系重合体の配合量は、水性

分散液の貯蔵安定性と水性分散液から得られる皮膜の強度のバランスの観点から、ブロック共重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲内であることが好ましく、10~50重量部の範囲内であることがより好ましい。

【0019】上記のスチレン系重合体としては、例えばポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-共役ジエンブロック共重合体またはその水素添加物などが挙げられる。

【0020】上記したブロック共重合体および必要に応じて配合されるスチレン系重合体を水性媒体に分散させることにより、本発明の水性分散液を製造することができる。水性媒体としては水が好ましいが、水に混和する有機溶媒と水の混合物も使用可能である。水と混和する有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール；3-メチル-3-メトキシブタノール（MMB）、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-ブトキシエタノール（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のアルキレングリコールから誘導されるモノまたはジエーテル；酢酸等のカルボン酸；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性非プロトン性溶媒などが挙げられる。水と混和する有機溶媒の使用量は、水100重量部に対し、通常50重量部以下である。

【0021】本発明の水性分散液におけるブロック共重合体と水性媒体との配合割合は、ブロック共重合体5~70重量部に対して水性媒体95~30重量部の範囲内であることが好ましい。

【0022】ブロック共重合体における重合体ブロックBがカルボキシル基、酸無水物基またはスルホン酸基を有するビニル系単量体の単位を含有している場合には、塩基性物質を含有する水性媒体を使用することが、得られる水性分散液の分散安定性の観点から好ましい。

【0023】塩基性物質としては、アンモニア；ヒドロキシルアミン、水酸化アンモニウム、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、（ジ）メチルアミン、（ジ）エチルアミン、（ジ）プロピルアミン、（ジ）ブチルアミン、（ジ）ヘキシルアミン、（ジ）オクチルアミン、（ジ）エタノールアミン、（ジ）プロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロ

パノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、シクロヘキシルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアミン化合物；酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等の金属酸化物；水酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等の金属水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム等の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等の酢酸塩などが挙げられる。これらのうちでも、入手の容易さ、得られる水性分散液の安定性の観点から、アンモニア、(ジ)メチルアミン、(ジ)エチルアミン、(ジ)プロピルアミン、(ジ)ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。

【0024】塩基性物質の使用量は、ブロック共重合体の重合体ブロックBにおけるカルボキシル基、酸無水物基またはスルホン酸基に対して0.05当量以上であることが好ましく、分散粒子径を微細なものとする観点から、0.2~5当量の範囲内であることがより好ましく、0.3~1.5当量の範囲内であることがさらに好ましい。なお、カルボキシル基1モルに対する1当量とは、塩基性物質1モル当量であり、酸無水物基またはスルホン酸基1モルに対する1当量とは、塩基性物質2モル当量である。

【0025】ブロック共重合体の水性媒体への分散は、ブロック共重合体のガラス転移点以上の温度で実施することが、より微細で均一な分散粒子が得られる観点から好ましい。なお、上記のスチレン系重合体を含む水性分散液を製造する場合には、ブロック共重合体およびスチレン系重合体のうち、ガラス転移点が高い方の重合体のガラス転移点以上の温度で水性媒体に分散させることが、より微細で均一な分散粒子が得られることから好ましい。

【0026】ブロック共重合体の水性媒体への分散は、公知の方法によって実施される。例えば、攪拌手段を備えた耐圧容器を用いて行なうことができ、攪拌手段としては、特に限定されないが、大きな剪断力を生じさせることができることから、タービン型攪拌機、コロイドミル、ホモミキサー、ホモジナイザーが好ましい。また、ブロック共重合体の水性媒体への分散は、可動式の攪拌装置を備えたラインミキサーや「スタティックミキサー」（商品名、株式会社ノリタケ製）などの非可動式のライン式の混合機を使用して実施してもよい。

【0027】本発明の水性分散液には、必要に応じて、増粘剤、消泡剤等を添加することができる。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリリン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、カゼイン、ビニルアルコール-メタクリル酸共重合体、デンプン、蛋白質等の水溶性高分子を挙げることができる。

【0028】さらに、塗布される素材の濡れ性を改善するために、本発明の水性分散液に対し、少量の有機溶剤を添加してもよい。また、本発明の水性分散液は、上記の化合物の他に、必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤等の各種安定剤；酸化チタン、有機顔料等の着色剤；カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤；有機または無機系のフィラーを含有していてもよい。

【0029】酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*o*-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -ナフチルアミン、*p*-フェニレンジアミン等を挙げることができる。

【0030】紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ジヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、ビス(2,2',6,6')-テトラメチル-4-ビペリジン)セバケート等が挙げられる。

【0031】有機系フィラーとしては、例えば、木粉、バルブ粉；レーヨン、ビニロン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の高分子の粒子などが挙げられる。また、無機系のフィラーとしては、例えば、タルク、クレイ、カオリン、マイカ等のケイ酸塩；シリカ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩などが挙げられる。

【0032】また、本発明の水性分散液には、必要に応じてエポキシ化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物等の硬化剤を配合することができる。

【0033】本発明の水性分散液における分散物質の平均粒子径としては、貯蔵安定性、各種基材との密着性、接着性の観点から、0.05~2 μm の範囲内であることが好ましく、0.05~1 μm の範囲内であることがより好ましい。

【0034】本発明の水性分散液は、分散物質の粒子径が小さいため、相分離が起こりにくく、貯蔵安定性が良好である。そして、本発明の水性分散液は、特にポリス

チレン、ハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂、スチレン-共役ジエンブロック共重合体またはその水素添加物などの非極性基材に対する接着性や密着性に優れている。さらに、極性基材に対する接着性にも優れることから、コーティング剤（塗装や接着の際のプライマー、塗料、接着剤、表面改質剤）などとして有用である。

【0035】本発明の水性分散液からなるコーティング剤が適用される基材の形状には特に制限はなく、フィルム、シート、繊維、不織布等種々の形状の成形品が例示できる。また、基材の成形方法についても特に制限はな

く、射出成形、圧縮成形、中空成形、押出成形、回転成形等の公知の成形法のいずれであってもよい。
【0036】本発明の水性分散液を基材の表面に適用する方法としては、公知の方法が用いられ、例えば、スプレー塗布、バーコーターやアプリケーターによる塗布などが挙げられる。また、基材を水性分散液に浸漬することによっても、水性分散液を基材の表面に適用することができる。基材表面への適用後、自然乾燥や加熱強制乾燥等の方法によって乾燥され、コーティング層を形成することができる。

【0037】本発明の水性分散液は、紙、木、金属、プラスチック等よりなる各種形状の物品（成形体、フィルム、シート等）のコーティング剤（防水用途、離型用途、ヒートシール用途、ラミネート加工等における異種素材の接着剤用途、インキ、塗料等のプライマー用途など）；つやだし剤；金属表面処理剤などとしても有用である。

【0038】また、本発明の水性分散液は、水性塗料、水性インキ、インクジェット用インキ、コピー用トナー等の用途において、バインダー、顔料分散剤または改質剤（光沢付与、耐摩耗性付与、耐水化等）としても有用である。本発明の水性分散液を、塗料、インキに使用する場合、顔料、染料等の着色剤、水または水溶性溶剤、さらに必要に応じてインキ流動性改良および表面皮膜の改質などのための界面活性剤、ワックス、保湿剤、粘度調節剤その他の添加剤を適宜配合し、ボールミル、アトライター、サンドミル、ホモジナイザーなどの通常のインキ、塗料製造装置を用いて混練することによりインキ、塗料としての使用に適した組成物とすることができる。こうして得られた組成物は紙、金属やポリエステル、ナイロン、ポリ塩化ビニルなどの極性樹脂、ポリスチレン、ABSなどの非極性樹脂に対して優れた接着性を示す。また、この組成物は、使用目的に応じ、水などを用いて、組成物の粘度が適正な値となるように調整してもよい。上記において、顔料、染料等の着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、アントラキノン、チオインジゴ、オキサジン、キナクリドン、酸性染料または塩基性染料のレーキおよびトナー；銅フタロシアニンおよびその誘導体、縮合多環顔料およびそれらの混合物および修飾

物；タルク、クレー、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青等が挙げられる。顔料、染料は表面が疎水性のものであってもよいし、ロジンや界面活性剤などで表面処理されたものであってもよいし、アミノ基、カルボキシル基などの各種の官能基を導入して親水性が付与されたものであってもよい。なお、顔料、染料の100重量部に対し、本発明の水性分散液を、固形分換算で、通常1~500重量部、好ましくは5~200重量部の範囲で使用する。

【0039】また、本発明の水性分散液を用いて有機系または無機系の粒子の表面を処理することによって、ブロック共重合体またはその塩が付着した粒子（以下、これを「複合粒子」ということがある）が得られる。この複合粒子は、その核となる粒子の表面の少なくとも一部に上記のブロック共重合体またはその塩が付着している。ここで、上記の複合粒子およびその核となる粒子の大きさは、用途によって適宜選択可能であるが、その長径が0.01 μ m~50mmの範囲内であることが好ましく、0.05~100 μ mの範囲内であることがより好ましい。なお、本発明の水性分散液がスチレン系重合体を含む場合、複合粒子は、核となる粒子にブロック共重合体またはその塩とスチレン系重合体からなる組成物が付着した粒子となる。

【0040】上記の処理は、例えば、核となる粒子に本発明の水性分散液を加えて攪拌する方法、核となる粒子を水中で混合攪拌して懸濁状態とし、この水懸濁液に本発明の水性分散液を攪拌しながら添加して均一に分散させる方法、核となる粒子の製造中（例えば、核となる粒子の原料を粉砕する工程、核となる粒子を水溶液中から析出させる工程など）に本発明の水性分散液を添加する方法などにより行なうことができる。また、上記の処理後、複合粒子を沈殿させて濾過、乾燥させる方法などにより、複合粒子を乾燥状態で得ることもできる。

【0041】また、粒子の水懸濁液と本発明の水性分散液との混合は、種々の方法で実施することができるが、剪断力が生じるホモミキサー、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモジナイザー等を用いて実施することが好ましい。

【0042】上記の複合粒子の核となる有機系の粒子としては、例えば、木粉、バルブ粉；アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、アントラキノン、チオインジゴ、オキサジン、キナクリドン、酸性染料または塩基性染料のレーキおよびトナー；銅フタロシアニンおよびその誘導体、縮合多環顔料およびそれらの混合物および修飾物；レーヨン、ビニロン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の高分子の粒子などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、水酸基、アミノ基およびカルボキシル基から選ばれる少なく

とも1種の官能基を表面に有する有機系の粒子を用いることが好ましい。複合粒子をスチレン系樹脂等の重合体の充填材として使用する場合、機械的性質改良効果の点から、木粉、パルプ粉、レーヨンの粒子、ビニロンの粒子がより好ましい。

【0043】上記の複合粒子の核となる無機系の粒子としては、例えば、ゼオライト、タルク、クレー、カオリン、マイカ等のケイ酸塩；シリカ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；カーボンブラック、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青等の有色顔料；ガラス粉末、ガラス繊維などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。特に、水酸基、アミノ基およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を表面に有している無機系の粒子を用いることが好ましい。

【0044】上記の有機系または無機系の粒子の形状としては、針状、繊維状、粉末状などの形状が挙げられ、複合粒子をスチレン系樹脂等の重合体の充填材として使用する場合、機械的性質改良効果の点から、針状、繊維状の形状が好ましい。

【0045】ブロック共重合体またはその塩が吸着した複合粒子は、水中での分散性に優れるとともに、特にスチレン系重合体への分散性に優れ、該複合粒子を配合することにより各種物性に優れたスチレン系重合体組成物が得られる。

【0046】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例において、分散粒子の平均粒子径測定、塗装性試験、カーボンブラックの分散安定性試験は、次のようにして行った。

【0047】（平均粒子径測定）大塚電子株式会社製「ELS800」を用いて光散乱法により測定した。

（塗装性試験）水分散液をNo. 16のバーコーターでポリスチレン（GP666（商品名、旭化成（株）社製）の射出成形板（サイズ：10cm×10cm×2mm）またはポリエステル（PET）フィルム（厚さ：100μm、ダイアホイルS（商品名、ダイアホイル（株）社製）に塗布し、50℃で30分乾燥した後、80℃で30分熱処理を施した。得られた塗膜の厚さは約8μmであった。そして、以下の1～3の項目につき評価を行った。

1. 接着性

セロテープ（商品名、ニチバン（株）社製）を塗膜上に貼り付けた後、速やかに90度方向に引っ張って剥離させ、塗膜の剥がれの有無を観察した。

（評価基準）

○：剥がれなし

×：剥がれあり

2. 透明性

水性分散液を塗布し、乾燥、熱処理を行った後のPETフィルムの透明性について、全光線透過率を反射・透過率計〔HR-100（村上色彩技術研究所製）〕を用いて測定した。

3. 耐水性

塗膜上に水をスポイトで1滴滴下し、10分後に水滴を拭き取り、塗膜の外観を目視によって観察した。

（評価基準）

○：変化無し

×：白濁などの変化あり

【0048】（カーボンブラックの分散安定性）ピーカーにカーボンブラック〔三菱化学（株）社製、「MA-100」（商品名）〕10重量部と蒸留水90重量部と入れ、ホモミキサー〔特殊機化工業（株）社製〕を使用して攪拌した。水性分散液中の固形分の重量がカーボンブラックの10重量%となるようにブロック共重合体の水性分散液をゆっくり添加した後、5000rpmで30分間攪拌を継続した。上記で得られたカーボンブラックを含有する分散液を、カーボンブラックの含有量が1重量%となるように水で希釈した後、試験管に高さが13cmになるように入れて1週間放置した。カーボンブラックが沈降してできた沈降層の高さを測定して、カーボンブラックの水中での分散安定性の指標とした。

【0049】参考例1〔ポリスチレンブロック/アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体ブロック型のジブロック共重合体の製造〕

（1）スチレン750重量部を反応容器中に仕込み、窒素雰囲気下で90℃に昇温した。チオ-S-酢酸0.32重量部を添加し、30分後にラジカル重合開始剤〔V-65（商品名）、和光純薬（株）社製〕のトルエン溶液（濃度：5重量%）を6ml/hrの速度で、さらにチオ-S-酢酸のトルエン溶液（濃度：5重量%）を9ml/hrの速度で反応容器に連続的に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が40%になった時点で反応を停止した。得られた溶液をメタノールに注ぎ、生じた沈殿を取得し、減圧乾燥することによって、末端にチオ-S-酢酸エステル基を有するポリスチレンを得た。

（2）上記の（1）で得られた末端にチオ-S-酢酸エステル基を有するポリスチレン200重量部、トルエン200重量部、ブタノール100重量部を反応容器に仕込み、70℃で水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度：10重量%）1mlを添加して同温度で2時間反応させた。酢酸0.25gを添加して反応を終了し、得られた溶液をメタノールに注ぎ、生じた沈殿を取得し、減圧乾燥することによって、末端にメルカプト基を有する

ポリスチレン（以下、ポリスチレン1と略称する）を得た。ポリスチレン1の数平均分子量は11,000、メルカプト基の含有量は $86\mu\text{mol/g}$ であった。

【0050】(3) 上記で得られた、ポリスチレン1の100重量部、アクリル酸エチル70重量部、アクリル酸30重量部およびトルエン200重量部を反応容器に仕込み、90℃、窒素雰囲気下で、ラジカル重合開始剤〔V-70（商品名）、和光純薬（株）社製〕のトルエン溶液（濃度：0.1重量%）を 7ml/hr の速度で連続的に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が95%になった時点で反応を停止し、ポリスチレンブロック（重合体ブロックA）およびアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロック〔アクリル酸エチル：アクリル酸=63：37（モル比）；重合体ブロックB〕から構成されるジブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体1と略称する）を得た。得られたブロック共重合体1における重合体ブロックAの数平均分子量は11,000、重合体ブロックBの数平均分子量は10,000であった。

【0051】参考例2〔ポリスチレンブロック/アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体ブロック型のジブロック共重合体の製造〕

(1) 参考例1の(1)において、チオ-S-酢酸の初期添加量を0.32重量部から0.58重量部に、チオ-S-酢酸のトルエン溶液（濃度：5重量%）の連続添加速度を 9ml/hr から 4ml/hr にそれぞれ変更したこと以外は、参考例1の(1)および(2)と同様の操作を行い、末端にメルカプト基を有するポリスチレン（以下、ポリスチレン2と略称する）を得た。ポリスチレン2の数平均分子量は5,100、メルカプト基の含有量は $185\mu\text{mol/g}$ であった。

【0052】(2) 参考例1の(3)において、ポリスチレン1に代えて同重量のポリスチレン2を使用したこと以外は参考例1の(3)と同様の操作を行い、ポリスチレンブロック（重合体ブロックA）およびアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロック〔アクリル酸エチル：アクリル酸=63：37（モル比）；重合体ブロックB〕から構成されるジブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体2と略称する）を得た。得られたブロック共重合体2における重合体ブロックAの数平均分子量は5,100、重合体ブロックBの数平均分子量は4,800であった。

【0053】参考例3〔スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体ブロック/アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体ブロック型のジブロック共重合体の製造〕

(1) スチレン570重量部、メタクリル酸n-ブチル180重量部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で90℃に昇温した。チオ-S-酢酸0.74重量部を添加し、30分後にラジカル重合開始剤開始剤〔V-65（商品名）、和光純薬（株）社製〕のトルエン溶液（濃

度：2重量%）を 7ml/hr の速度で、さらにチオ-S-酢酸のトルエン溶液（濃度：10重量%）を 9.3ml/hr の速度で反応容器に連続的に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が50%になった時点で反応を停止した。得られた溶液をメタノールに注ぎ、生じた沈殿を取得し、減圧乾燥することによって、末端にチオ-S-酢酸エステル基を有するスチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体を得た。続いて参考例1の(2)と同様の操作を行い、末端にメルカプト基を有するスチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体（以下、スチレン系共重合体1と略称する）を得た。スチレン系共重合体1の数平均分子量は4,900、メルカプト基の含有量は $194\mu\text{mol/g}$ であった。

【0054】(2) 参考例1の(3)において、ポリスチレン1に代えて同重量のスチレン系共重合体1を使用したこと以外は参考例1の(3)と同様の操作を行い、スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体ブロック（重合体ブロックA）およびアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロック〔アクリル酸エチル：アクリル酸=63：37（モル比）；重合体ブロックB〕から構成されるジブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体3と略称する）を得た。得られたブロック共重合体3における重合体ブロックAの数平均分子量は4,900、重合体ブロックBの数平均分子量は4,800であった。

【0055】参考例4〔ポリスチレンブロック/アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体ブロック型のジブロック共重合体の製造〕

参考例1の(2)で得られたポリスチレン1の50重量部、アクリル酸エチル90重量部、アクリル酸10重量部およびトルエン200重量部を反応容器に仕込み、90℃、窒素雰囲気下で、ラジカル重合開始剤〔V-70（商品名）、和光純薬（株）社製〕のトルエン溶液（濃度：0.1重量%）を 7ml/hr の速度で連続的に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が95%になった時点で反応を停止し、ポリスチレンブロック（重合体ブロックA）およびアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロック〔アクリル酸エチル：アクリル酸=87：13（モル比）；重合体ブロックB〕から構成されるジブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体4と略称する）を得た。得られたブロック共重合体4における重合体ブロックAの数平均分子量は11,000、重合体ブロックBの数平均分子量は20,000であった。

【0056】実施例1

参考例1で得られたブロック共重合体1の20重量部およびキシレン80重量部を攪拌機付きの反応槽に仕込み、100℃で溶解した。次に、得られた溶液に、濃度が0.2%の水酸化ナトリウム水溶液167重量部を、攪拌下、1時間かけて連続的に添加し、懸濁液を得た。

得られた懸濁液からキシレンを留去することにより、固形分濃度が20%の水性分散液を得た。この水性分散液100重量部および28%アンモニア水2重量部を加圧反応容器に仕込み、120℃で1時間攪拌した。攪拌後室温まで冷却して、固形分濃度が20重量%の水性分散液を得た（以下、これを水性分散液1と略称する）。得られた水性分散液1における平均分散粒径は340nmであった。水性分散液1は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0057】上記で得られた水性分散液1について、前記の方法で、塗装性試験、カーボンブラックの分散安定性試験を行った。結果を表1に示す。

【0058】実施例2

実施例1において、ブロック共重合体1に代えて、同重量のブロック共重合体2を使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分濃度が20重量%の水性分散液を得た（以下、これを水性分散液2と略称する）。得られた水性分散液2における平均分散粒径は100nmであった。水性分散液2は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。水性分散液2について、前記の方法で、塗装性試験、カーボンブラックの分散安定性試験を行った。結果を表1に示す。

【0059】実施例3

実施例1において、ブロック共重合体1に代えて、同重量のブロック共重合体3を使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、固形分濃度が20重量%の水性分散液を得た（以下、これを水性分散液3と略称する）。得られた水性分散液3における平均分散粒径は86nmであった。水性分散液3は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。水性分散液3について、前記の方法で、塗装性試験、カーボンブラックの分散安

* 定性試験を行った。結果を表1に示す。

【0060】実施例4

参考例4で得られたブロック共重合体4の20重量部およびキシレン80重量部を攪拌機付きの反応槽に仕込み、100℃で溶解した。次に、得られた溶液に、濃度が0.1%の水酸化カリウム水溶液150重量部を、攪拌下、1時間かけて連続的に添加し、懸濁液を得た。得られた懸濁液からキシレンを留去することにより、固形分濃度が20%の水性分散液を得た。この水性分散液100重量部および28%アンモニア水0.9重量部を加圧反応容器に仕込み、120℃で1時間攪拌した。攪拌後室温まで冷却して、固形分濃度が20重量%の水性分散液を得た（以下、これを水性分散液4と略称する）。得られた水性分散液4における平均分散粒径は620nmであった。水性分散液4は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。水性分散液4について、前記の方法で、塗装性試験、カーボンブラックの分散安定性試験を行った。結果を表1に示す。

【0061】対照例

（カーボンブラックの分散安定性）ピーカーにカーボンブラック〔三菱化学（株）社製、「MA-100」（商品名）〕10重量部と蒸留水90重量部を入れ、ホモキサー〔特殊機化工業（株）社製〕を使用して、5,000rpmで30分間攪拌した。得られたカーボンブラックの分散液を、カーボンブラックの濃度が1重量%となるように水で希釈し、試験管に高さが13cmになるように入れて1週間放置し、カーボンブラックが沈降してできた沈降層の高さを測定した。

【0062】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	対照例
ブロック共重合体	1	2	3	4	-
塗装性試験					
接着性	○	○	○	○	-
(対ポリスチレン)	○	○	○	○	-
(対ポリエステル)	○	○	○	○	-
透明性 (%)	99.8	99.8	99.9	99.5	-
耐水性	○	○	○	○	-
カーボンブラックの分散安定性	13	12	11	13	3.2
沈降面の高さ (cm)	(沈降なし)			(沈降なし)	

【0063】表1の結果より、本発明の水性分散液は、接着性および耐水性に優れていることがわかる。また、ブロック共重合体1～4の塩が付着したカーボンブラックが水中での分散安定性に優れていることがわかる。

【0064】実施例5

顔料としてクロモフタールレッドA2B〔商品名、大日本インキ化学（株）社製〕の10重量部、水性分散液1の8重量部および水82重量部を混合し、小型ボールミルに入れて1時間混練して赤色インクを調製した。得ら

れたインクを、No. 16のバーコーターで通常のOA紙およびポリエステル（PET）フィルムに塗布したところ、にじみやはじきは観察されなかった。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、貯蔵安定性、耐候性に優れた水性分散液であって、各種基材に対する接着性や密着性に優れるとともに、耐水性、耐候性に優れた皮膜を与える水性分散液が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 153/00

C 0 9 D 153/00

F ターム (参考) 4J002 BC02X BP03W DE026 GH01
HA06
4J026 HA05 HA06 HA38 HA39 HA48
HB08 HB10 HB11 HB12 HB38
HE01 HE02
4J038 CP061 CQ011 GA03 GA06
GA09 GA10 GA13 JB13 JC06
JC07 JC08 KA03 MA08 MA10
MA14 NA03 NA04 NA10 NA12
NA26
4J039 AD03 AD08 AD09 AD11 AD12
AD17 BC07 BC12 BC16 BC36
BE01 BE02 BE12 BE25 CA06
EA34 EA38 EA43 EA44 GA03